

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

## Offenlegungsschrift

⑪ DE 197 34 437 A 1

- US 6,207,736

⑥ Int. Cl. 6:  
**C 08 K 5/5313**  
C 08 L 55/02

⑪ Anmelder:  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:  
Naß, Bernd, Dipl.-Ing., 86152 Augsburg, DE;  
Wanzke, Wolfgang, Dr., 86405 Meitingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑧ Synergistische Flammeschutzmittel-Kombination für Polymere

⑨ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine synergistische Flammeschutzmittel-Kombination für Polymere, insbesondere für ABS, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält, und die als Komponente B ein stickstoffhaltiges Phosphat oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält.

DE 197 34 437 A 1

DE 197 34 437 A 1

# DE 197 34 437 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination, die Calcium-, Aluminium- oder Zinkphosphinate und stickstoffhaltige Phosphate enthält.

5 Polymere werden häufig dadurch flammwidrig ausgerüstet, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Auch Gemische von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen werden oft als Flammbekämpfer verwendet.

Alkalosalze von Phosphinsäuren sind bereits als flammmhemmende Zusätze für Polyester vorgeschlagen worden (DE-A-22 52 258). Sie müssen in Mengen bis zu 30 Gew.-% eingebracht werden und haben zum Teil einen ungünstigen, korrosionsfördernden Einfluß auf die Verarbeitungsmaschinen.

Weiterhin sind die Salze von Phosphinsäuren mit einem Alkalimetall oder einem Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zur Herstellung flammwidriger Polyamid-Formmassen eingesetzt worden, insbesondere die Zinksalze (DE-A-24 47 727).

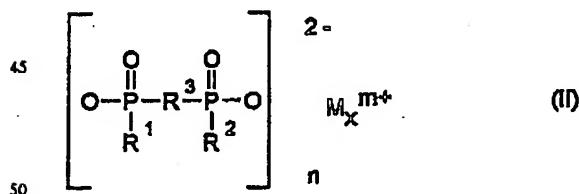
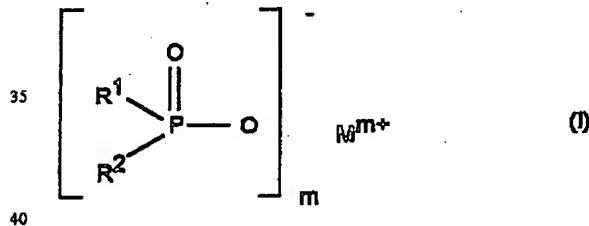
15 Calcium- und Aluminiumphosphinate haben sich in Polyester als besonders wirksam erwiesen (EP-A-699 708). Allerdings ist die Herstellung dieser Phosphinate im technischen Maßstab relativ aufwendig und teuer, was die Einsatzmöglichkeiten der Produkte als Flammbekämpfer für Kunststoffe sehr stark limitiert.

In der Anmeldung PCT/EP 97/01664 werden synergistisch wirkende Kombinationen von verschiedenen Phosphinaten mit temperaturstabilen und wenig flüchtigen organischen Stickstoffverbindungen beschrieben, die einen besonders guten und zugleich preiswerten Flammenschutzeffekt in Polymeren zeigen.

20 Auch Aluminiumhydroxid oder -phosphat kann in Mischungen mit den genannten Phosphinsäuresalzen als flammmhemmender Zusatzstoff eingesetzt werden (deutsche Patentanmeldung Nr. 197 08 726.4), auch wenn die synergistische Wirkung nicht so ausgeprägt ist, wie bei den organischen Stickstoffverbindungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß stickstoffhaltige, rein anorganische Phosphate eine ähnlich gute, z. T. aber auch bessere Wirkung im Gemisch mit den Phosphinaten zeigen. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäß ausgetesteten Formmassen gegenüber handelsüblichen flammwidrigen Formmassen eine hohe Lichtstabilität auf, wenn Lichtschutzmittel vom Typ sterisch gehinderter Amine und/oder UV-Absorber zusammen mit den Flammenschutzmittel-Mischungen eingesetzt werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist somit eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl;

55 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, linear oder verzweigt, z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen;

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen, z. B. Phenyl, Naphthyl; vorzugsweise Phenyl, Alkylarylen, z. B. Methyl-phenyl, Ethyl-phenyl, tert.-Butylphenyl, Methyl-naphthyl, Ethyl-naphthyl, tert.-Butylnaphthyl; Arylalkylen, z. B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

60 M Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-Ionen;

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 1 oder 2

bedeuten, und die als Komponente B ein stickstoffhaltiges Phosphat der Formeln (NH<sub>4</sub>)<sub>y</sub>H<sub>3-y</sub>PO<sub>4</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>z</sub> enthält, wobei y Zahlenwerte von 1 bis 3 annehmen kann und z eine beliebig große Zahl, typischerweise auch als Durchschnittswert einer Kettenlängenverteilung, darstellt.

Im folgenden bezeichnet der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere.

# DE 197 34 437 A 1

Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Eigene Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:  
Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propenyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, die in EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei in wäßriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

Polymere im Sinne der Erfindung sind auch in der Anmeldung PCT/EP 97/01664 auf den Seiten 6 bis 9 beschrieben, worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel I oder des Diphosphinsäuresalzes der Formel II kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponente B und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z. B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozeß der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

Als Komponente B enthält die Polymerformmasse ein stickstoffhaltiges Phosphat der Formeln  $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$  (Monophosphate) bzw.  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ , (Polyphosphate) wobei y Zahlenwerte von 1 bis 3 annehmen kann und z eine beliebig große Zahl, typischerweise auch als Durchschnittswert einer Kettenlängenverteilung, darstellt. Zwischen den Monophosphaten und den Polyphosphaten kann ein fließender Übergang erfolgen, beispielsweise mit Di-, Triphosphaten usw. Bei  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$  handelt es sich typischerweise um marktübliche Ammoniumpolyphosphate mit unterschiedlichen Kettenlängen, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden können. Es können sowohl kurzketige als auch langketige Polyphosphate eingesetzt werden, so daß z. beispielweise Werte von 5 bis 10.000 annehmen kann. Bevorzugt sind wenig wasserlösliche, längerketige Ammoniumpolyphosphate mit Kettenlängen > 100.

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Phosphate (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinats (Komponente A) sowie vom Typ des Phosphats selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Bevorzugte thermoplastische Polymere sind technische Kunststoffe wie z. B. Polystyrol-HI (mit erhöhter Schlagzähigkeit), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends bzw. Polyblends wie ABS oder PC/ABS.

Besonders bevorzugt sind ABS-Polymeren.

Die flammmemmenden Komponenten A und B können in Kunststoff-Formmassen eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundaggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

Es ist ebenso möglich, die flammmemmenden Zusätze A und B einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

Bei Polyester beispielsweise können die flammmemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyestermasse gegeben werden.

Den Formmassen können neben der erfundsgemäßen flammmemmenden Kombination aus A und B auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A-584 567 angegeben.

Die flammmwidrigen Kunststoffmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

## Beispiele

### 1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulat):

ABS I: <sup>a</sup>Novodur P2X (Fa. Bayer AG, D) enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe

ABS II: <sup>a</sup>Novodur L3FR (Fa. Bayer AG, D) enthält bromhaltiges Flammenschutzmittel

Polyamid 6 (PA 6): <sup>a</sup>Durethan B29 (Fa. Bayer AG, D) enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe

Polyamid 6 (PA 6-GV): <sup>a</sup>Durethan BKV30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 25% Glasfasern

Polybutylenphthalat (PBT-GV): <sup>a</sup>Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Hoechst Celanese, USA) enthält 30% Glasfasern  
Phosphinsäuresalze (Komponente A, pulverförmig):

Aluminiumsalz der Dimethylphosphinsäure, im folgenden als DMPAL bezeichnet

Aluminiumsalz der Methylethylphosphinsäure, im folgenden als MEPAL bezeichnet

Aluminiumsalz der 1-Methoxy-ethylmethylphosphinsäure, im folgenden als Methoxy-MEPAL bezeichnet

# DE 197 34 437 A 1

Aluminiumsalz der Methylpropylphosphinsäure, im folgenden als MPPAL bezeichnet  
Ammoniumpolyphosphat (Komponente B, pulverförmig):

®Hostaflam AP 422 (Fa. Hoechst AG, D)

Antioxidantien:

- 5 AO 1: ®Hostanox O 10 (Fa. Hoechst AG, D), mehrkerniges Phenol  
AO 2: ®Hostanox PAR 24 (Fa. Hoechst AG, D), Phosphit

Lichtschutzmittel:

LS 1: ®Hostavin N 20 (Fa. Hoechst AG, D), sterisch gebindertes Amin, monomer

LS 2: ®Hostavin ARO 8 (Fa. Hoechst AG, D), UV-Absorber, Benzophenontyp.

10 Die Flammeschutzmittelkomponenten (Phosphinsäuresalze, A) und gegebenenfalls der Synergist (Ammoniumpolyphosphat, B) wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. weiteren Additiven vermischt und auf einem Doppelschneckenextruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 190–225°C (ABS), bzw. bei Temperaturen von 230–260°C (PA 6, PA 6-GV und PBT-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

15 Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 210–240°C (ABS) bzw. von 240–270°C (PA 6, PA 6-GV und PBT-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Brennbarkeit der Prüfkörper wurde durch Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt.

20 Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele, in denen Phosphinsäuresalze als alleinige Flammeschutzmittelkomponenten in ABS, PA 6, PA 6-GV sowie in PBT-GV eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen Phosphinsäuresalze in Kombination mit dem erfundungsgemäßen Synergisten ausgeprüft wurden, sind in der Tabelle 2 aufgelistet. Alle Mengenangaben sind als Gew.-% aufgeführt und beziehen sich auf das fertige Polymercompound einschließlich Flammeschutzausrüstung.

25

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele. Aluminiumsalze von Phosphinsäuren als alleinige Flammeschutzmittelkomponente in ABS, PA 6, PA 6-GV und PBT-GV

	Polymer	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	Methoxy -MEPAL [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
30	ABS I	30						nicht klassifizierbar	52,5
35	ABS I		30					V-2	51,0
40	ABS I			30				V-1	38,0
45	ABS I				30			V-1	46,5
50	PA 6	15						V-0	31,0
	PA 6-GV	20						nicht klassifizierbar	40,0
	PBT-GV	15				0,15	0,20	V-1	48,5
	PBT-GV	20				0,15	0,20	V-0	49,5

55

60

65

# DE 197 34 437 A 1

Tabelle 2

Beispiele. Aluminiumsalze von Phosphinsäuren in Kombination mit erfindungsgemäßem Synergisten in ABS, PA 6, PA 6-GV und PBT-GV

Polymer	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	Methoxy -MEPAL [%]	Hostafiam AP 422 [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
ABS I	15				15			V-0	28,5
ABS I	12,5				12,5			V-0	26,5
ABS I	10				10			V-2	24,0
ABS I	7,5				7,5			V-2	23,5
ABS I		15			15			V-0	30,0
ABS I			15		15			V-0	27,0
ABS I				15	15			V-0	27,0
PA 6	10				5			V-0	n.b.*
PA 6-GV	10				5			V-0	n.b.*
PBT-GV	10				5	0,15	0,20	V-0	28,0

\*n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 3 zeigt das Ergebnis der künstlichen Belichtung einer erfindungsgemäßen synergistischen Flammenschutzmittelkombination in ABS im Vergleich zu einem handelsüblichen ABS mit bromhaltigem Flammenschutzmittel in einem Suntest-Gerät der Firma Heraeus mit Suprax-Filter bei einer Schwarztafeltemperatur von  $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  ohne Berechnung. Bewertungskriterium ist die Verfärbung, gemessen als Yellowness-Index (YI). Daneben wurde die Prüfung nach UL 94 durchgeführt und der LOI-Wert bestimmt.

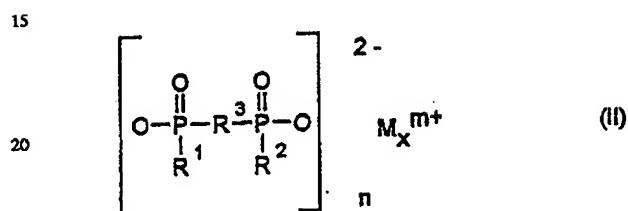
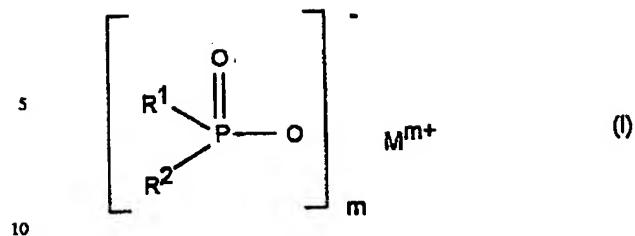
Tabelle 3

Polymer	MEPAL [%]	Hostafiam AP 422 [%]	LS 1 [%]	LS 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [%]	YI nach 0 h	YI nach 500 h	YI nach 1100 h	YI nach 1600 h
ABS I			0,5	0,5	nicht klassifizier- bar	19	51	39	46	65
ABS I	12,5	12,5	0,5	0,5	V-0	26	88	50	52	85
ABS II			0,5	0,5	V-1	25,5	29	94	101	102

Aus den Beispielen geht hervor, daß mit der erfindungsgemäßen Kombination von Phosphinsäuresalzen mit Synergist B eine sehr gute Flammenschutzwirkung erzielt wird. Daneben wird die Wirksamkeit üblicher Lichtschutzmittel vom Typ sterisch gehinderter Amine (HALS = hindered amine light stabilizer) in Kombination mit UV-Absorbern nicht beeinträchtigt.

## Patentansprüche

1. Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymeren,



- 25        worin  
 $\text{R}^1, \text{R}^2$  lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl;  
 $\text{R}^3$  lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen oder Alkylarylen oder Arylalkylen,  
 $\text{M}$  Calcium-, Aluminium- oder Zink-Ionen;  
 $m$  2 oder 3;  
30         $n$  1 oder 3;  
 $x$  1 oder 2  
      bedeuten  
      und als Komponente B ein stickstoffhaltiges Phosphat der Formeln  $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$  bzw.  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ , wobei  
 $y$  1 bis 3 bedeutet und,  
35         $z$  eine beliebig große Zahl ist.  
      2. Flamschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
 $\text{R}^1, \text{R}^2$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen,  
 $\text{R}^3$  C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder Phenylen, und  
 $\text{M}$  Aluminium-Ionen  
40        bedeuten.  
      3. Flamschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kom-  
      ponente B um Ammoniumpolyphosphate mit Kettenlänge > 100 handelt.  
      4. Verwendung einer Flamschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2 zur flammfesten Ausrüstung von  
      Polymeren, insbesondere von ABS.  
45        5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander  
      jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.  
      6. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander  
      jeweils in einer Konzentration von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.  
50        7. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander  
      jeweils in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.  
      8. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flamschutzmittel-Kombination gemäß den  
      Ansprüchen 1 bis 3.  
      9. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei  
      dem Kunststoff um ABS handelt.
- 55

60

65